

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348765

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 11-257436

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 10.09.1999

(72)Inventor : HIBARA AKIO
TORIIDA MASAHIRO

(30)Priority

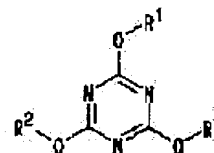
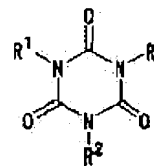
Priority number : 11095883 Priority date : 02.04.1999 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic solution capable of restraining the reduction decomposition reaction of a solvent even if highly crystalline carbon such as graphite is used for a negative electrode, of improving the service life of a battery and of imparting excellent charge-discharge efficiency, a load characteristic and a low-temperature characteristic by forming the electrolytic solution with a nonaqueous solvent containing a specific isocyanuric acid derivative and an electrolyte.

SOLUTION: A nonaqueous solvent contains an isocyanuric acid derivative expressed by the formula I or formula II. In the formula I or formula II, R1-R3 may be the same or different, each being a 1-10C alkyl group, aryl group or a 1-20C organic group having a carbonyl group and/or an oxy group and/or a double bond. The formula I or formula II each are an isomer capable of being thermally isomerized. Preferably, in the case of this nonaqueous electrolytic solution, at least one of R1-R3 is a 1-10C hydrocarbon group that may contain at least one kind of group within an oxy group; oxo group, amide group and halogen in the compound expressed by the formula I or formula II.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

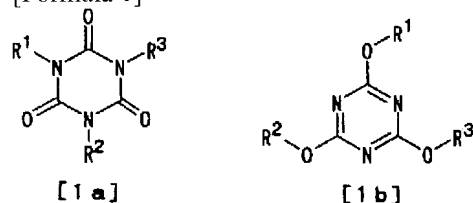
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Nonaqueous electrolyte characterized by consisting of a non-aqueous solvent containing an isocyanuric acid derivative expressed with a general formula [1a] or [1b], and an electrolyte.

[Formula 1]



(R1-R3 are the organic radicals of the carbon numbers 1-20 which may differ even if mutually the same, and contain the alkyl group, the aryl group or the carbonyl group, oxy-radical, and/or double bond of carbon numbers 1-10 among a formula [1a] or [1b].) Moreover, [1a] and [1b] are the isomers which can carry out heat isomerization.

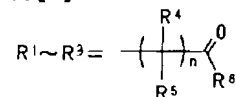
[Claim 2] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by a carbon number of R1-R3 being 1-6 pieces in a compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Claim 3] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by being the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10 in which at least one of R1-the R3 may also contain an oxy-radical, an oxo-radical, an amide group, and at least one sort of radicals of the halogens in a compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Claim 4] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by being the radical as which at least one is expressed in the following general formulas [2] of R1-R3 in a compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Formula 2]

式 [2]



however -- even if R4 and R5 are mutually the same -- differing -- **** -- hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 -- it is -- R6 -OR7 -- or [Formula 3]



It is (even if R7-R9 are mutually the same, they may differ from each other, and they express a cation, hydrogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6), and n is the integer of 0-10. However, the carbon numbers of the radical expressed with a general formula [2] are 1-20.

[Claim 5] even if R4 and R5 are alike and the same in said general formula [2] -- differing -- **** -- hydrogen or a hydrocarbon group of carbon numbers 1-2 -- it is -- R6 -OR7 (however, R7 is hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and n is the integer of 0-6) -- the electrolytic solution according to claim 4 characterized by things.

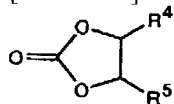
[Claim 6] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to which R1-R3 are characterized by being either a methyl group, an ethyl group, a phenyl group, a carboxy ethyl group, a methoxy carbonylethyl radical, an ethoxy carbonylethyl radical, an acrylic oxy-ethyl group, a metacryloxy ethyl group or a methoxy ethyl group in a compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Claim 7] nonaqueous electrolyte according to claim 1 which will be alike in a compound expressed with said general formula [1a] or [1b] if there are little R1-R3, and is characterized by one being a carboxyl group, a carboxymethyl radical, a carboxy ethyl group, a methoxy carbonylmethyl radical, an ethoxy carbonylmethyl radical, a methoxy carbonylethyl radical, or an ethoxy carbonylethyl radical.

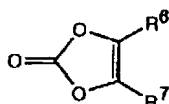
[Claim 8] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 7 characterized by the aforementioned non-aqueous solvent containing at least one sort and/or a chain-like carbonate among annular carbonates expressed in a general formula [3a] or [3b] as an

isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Formula 4]



[3 a]



[3 b]

(Among a formula [3a] or [3b], even if R4-R7 are mutually the same, they may differ from each other, and they are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6.)

[Claim 9] Nonaqueous electrolyte according to claim 8 to which an annular carbonate expressed with said general formula [2a] or [2b] is characterized by being either ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate or vinylene carbonate.

[Claim 10] Nonaqueous electrolyte according to claim 9 to which said chain-like carbonate is characterized by being either dimethyl carbonate, diethyl carbonate or methylethyl carbonate.

[Claim 11] an isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b] -- the non-aqueous-solvent whole -- receiving -- alike -- 0.01 or more and 5-% of the weight ***** rare ***** -- nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 10 characterized by things.

[Claim 12] Nonaqueous electrolyte according to claim 8 to 11 characterized by weight ratios of at least one sort and a chain-like carbonate being 15:85-55:45 among annular carbonates expressed with said general formula [2a] or [2b] in a non-aqueous solvent.

[Claim 13] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 112 characterized by an electrolyte being lithium salt.

[Claim 14] A rechargeable battery containing nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 13.

[Claim 15] A rechargeable lithium-ion battery characterized by providing the following A negative electrode containing either of the silicon in which a dope and a dedope of a metal lithium, a lithium content alloy or a carbon material in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible, tin oxide in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible, titanium oxide in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible, or a lithium ion are possible as a negative-electrode active material A positive electrode which contains either a transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, a multiple oxide of a lithium and transition metals, a conductive polymer, carbon materials or such mixture as positive active material One of nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 14

[Claim 16] A rechargeable lithium-ion battery according to claim 15 with which spacing distance (d002) in a field (002) which a carbon material in which a dope and a dedope of said lithium ion are possible measured by X-ray analysis is characterized by being 0.340nm or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to nonaqueous electrolyte excellent in the charge-and-discharge property, and the rechargeable battery using it. It is related more with the nonaqueous electrolyte suitable for the lithium secondary battery which contains an isocyanuric acid derivative in details, and the rechargeable battery using it.

[0002]

[Background of the Invention] The cell using nonaqueous electrolyte is high tension, and has high energy density, and since reliability, such as keeping, is high, it is widely used as a power supply of consumer electronics.

[0003] There is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery as such a cell, and the typical existence is a rechargeable lithium-ion battery. As a non-aqueous solvent used for it, the carbonate compound with a high dielectric constant is known, and the activity of various carbonate compounds is proposed. Moreover, as the electrolytic solution, the solution which mixed electrolytes, such as LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, and Li₂SiF₆, is used for the mixed solvent of said high dielectric constant carbonate compound solvents, such as propylene carbonate and ethylene carbonate, and hypoviscosity solvents, such as diethyl carbonate.

[0004] On the other hand, research of an electrode is also advanced aiming at high-capacity-izing of a cell, and the occlusion of a lithium and the carbon material which can be emitted are used as a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery. especially high crystallinity carbon, such as a graphite, has flat discharge potential -- etc. -- it is adopted from having the feature as a negative electrode of most rechargeable lithium-ion batteries by which current marketing is carried out.

[0005] When using high crystallinity carbon, such as a graphite, for a negative electrode and the propylene carbonate which is a high dielectric constant solvent with the low congealing point as a non-aqueous solvent for the electrolytic solutions, and 1 and 2-butylene carbonate are used, the reductive cleavage of a solvent will occur at the time of charge, the insertion reaction to the graphite of the lithium ion which is an active material will hardly advance, and it stops however, achieving the function of the electrolytic solution. The result, especially first-time charge-and-discharge effectiveness fall extremely.

[0006] For this reason, as a non-aqueous solvent of the high dielectric constant used for the electrolytic solution, although it is a solid-state in ordinary temperature, the attempt which suppresses the reductive cleavage of a non-aqueous solvent is made by mixing the ethylene carbonate in which reductive cleavage cannot occur easily continuously to propylene carbonate. In order to improve the viscosity property of a non-aqueous solvent furthermore in addition to control of reductive cleavage, devise how with a hypoviscosity solvent to combine, various additives are added, or restricting the content of the propylene carbonate in the electrolytic solution etc. is proposed. Although improvement in the charge-and-discharge property of a cell and a low-temperature property has been achieved by these cures, lowering of the battery life which originates in the very small reductive cleavage at the time of repeating for example, elevated-temperature conservation and a charge-and-discharge cycle further is improved, and the electrolytic solution which improves a low-temperature property further is called for.

[0007]

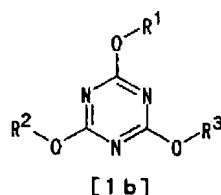
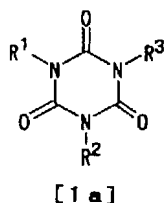
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to respond to the aforementioned request, even if this invention is the case where high crystallinity carbon, such as a graphite, is used for a negative electrode, the reductive cleavage of a solvent is controlled, and it improves a battery life, and aims at offer of the nonaqueous electrolyte which gives charge-and-discharge effectiveness, a load characteristic, and a low-temperature property excellent in the cell. Moreover, it aims at offer of the rechargeable battery containing this nonaqueous electrolyte.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is a rechargeable battery using nonaqueous electrolyte and it which consist of a non-aqueous solvent containing the following isocyanuric acid derivative, and an electrolyte.

(1) Nonaqueous electrolyte characterized by consisting of a non-aqueous solvent containing an isocyanuric acid derivative expressed with a general formula [1a] or [1b], and an electrolyte.

[Formula 5]



(R1-R3 are the organic radicals of the carbon numbers 1-20 which may differ even if mutually the same, and contain the alkyl group, the aryl group or the carbonyl group, oxy-radical, and/or double bond of carbon numbers 1-10 among a formula [1a] or [1b].) Moreover, [1a] and [1b] are the isomers which can carry out heat isomerization.

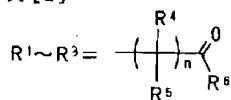
(2) Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by the carbon number of R1-R3 being 1-6 pieces in the compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

(3) Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by being the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 in which at least one of R1-the R3 may also contain an oxy-radical, an oxo-radical, an amide group, and at least one sort of radicals of the halogens in the compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

(4) Nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by being the radical as which at least one is expressed in the following general formulas [2] of R1-R3 in the compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Formula 6]

式 [2]



however -- even if R4 and R5 are mutually the same -- differing -- **** -- hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 -- it is -- R6 -OR7 or [Formula 7]



It is (even if R7-R9 are mutually the same, they may differ from each other, and they express a cation, hydrogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6), and n is the integer of 0-10. However, the carbon numbers of the radical expressed with a general formula [2] are 1-20.

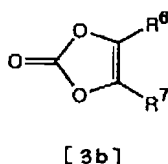
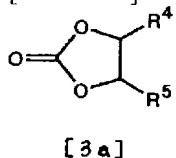
(5) even if R4 and R5 are the same for it being in said general formula [2] -- differing -- **** -- hydrogen, a methyl group, or an ethyl group -- it is -- R6 -OR7 (however, R7 is hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and n is the integer of 0-6) -- the electrolytic solution according to claim 4 characterized by things.

(6) Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to which R1-R3 are characterized by being either a methyl group, an ethyl group, a phenyl group, a carboxy ethyl group, a methoxy carbonylethyl radical, an ethoxy carbonylethyl radical, an acrylic oxy-ethyl group, a metacryloxy ethyl group or a methoxy ethyl group in the compound expressed with said general formula [1a] or [1b].

(7) the nonaqueous electrolyte according to claim 1 which will be alike in the compound expressed with said general formula [1a] or [1b] if there are little R1-R3, and is characterized by one being a carboxyl group, a carboxymethyl radical, a carboxy ethyl group, a methoxy carbonylmethyl radical, an ethoxy carbonylmethyl radical, a methoxy carbonylethyl radical, or an ethoxy carbonylethyl radical.

(8) Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 7 characterized by the aforementioned non-aqueous solvent containing at least one sort and/or a chain-like carbonate among the annular carbonates expressed in a general formula [3a] or [3b] as the isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b].

[Formula 8]



(Among a formula [3a] or [3b], even if R4-R7 are mutually the same, they may differ from each other, and they are a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6.)

(9) Nonaqueous electrolyte according to claim 8 to which the annular carbonate expressed with said general formula [3a] or [3b] is characterized by being either ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate or vinylene carbonate.

(10) Nonaqueous electrolyte according to claim 9 to which said chain-like carbonate is characterized by being either dimethyl carbonate, diethyl carbonate or methylethyl carbonate.

(11) the isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b] -- the non-aqueous-solvent whole -- receiving -- alike -- 0.01 or more and 5-% of the weight ***** rare ***** -- the nonaqueous electrolyte according to claim 1 to

10 characterized by things.

(12) Nonaqueous electrolyte according to claim 8 to 11 characterized by the weight ratios of at least one sort and a chain-like carbonate being 15:85-55:45 among the annular carbonates expressed with said general formula [2a] or [2b] in a non-aqueous solvent.

(13) Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 112 characterized by an electrolyte being lithium salt.

(14) The rechargeable battery containing nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 13.

(15) The carbon material in which the dope and dedope of a metal lithium, a lithium content alloy, or a lithium ion are possible as a negative-electrode active material, The negative electrode containing either of the silicon in which the dope and dedope of the tin oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the titanium oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, or a lithium ion are possible, The rechargeable lithium-ion battery characterized by including the positive electrode which contains either a transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, the multiple oxide of a lithium and transition metals, a conductive polymer, carbon materials or such mixture as positive active material, and one of nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 14.

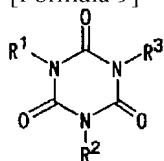
(16) The rechargeable lithium-ion battery according to claim 15 with which spacing distance (d002) in the field (002) which the carbon material in which the dope and dedope of said lithium ion are possible measured by X-ray analysis is characterized by being 0.340nm or less.

[0009]

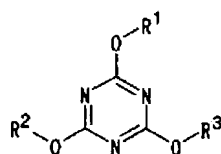
[Detailed Description of the Invention] Next, the nonaqueous electrolyte concerning this invention and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using this nonaqueous electrolyte are explained concretely. The nonaqueous electrolyte concerning this invention consists of a non-aqueous solvent containing an isocyanuric acid derivative, and an electrolyte, and explains each in full detail.

[0010] The compound expressed with a general formula [1a] or [1b] as an isocyanuric acid derivative which a non-aqueous solvent is made to contain by isocyanuric acid derivative this invention is used.

[Formula 9]



[1 a]



[1 b]

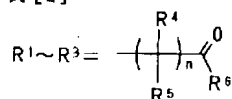
(R1-R3 are the organic radicals of the carbon numbers 1-20 which may differ even if mutually the same, and contain the alkyl group, the aryl group or the carbonyl group, oxy-radical, and/or double bond of carbon numbers 1-10 among a formula [1a] or [1b].) Moreover, [1a] and [1b] are the isomers which can carry out heat isomerization.

It is the isomer which can carry out heat isomerization, and on neutrality or acid conditions, a compound [1a] and a compound [1b] usually exist in the form of [1a], and if [1a] is heated, they will be gradually isomerized to [1b]. In this invention, whichever of [1a] or [1b] may be used.

[0011] As an organic radical of the carbon numbers 1-20 containing the alkyl group, the aryl group or the carbonyl group, oxy-radical, and/or double bond of carbon numbers 1-10 Specifically A methyl group, an ethyl group, a vinyl group, a propyl group, an isopropyl group, 1-propenyl radical, 2-propenyl radical, an acrylic radical, an methacrylic radical, A carboxyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, a methoxycarbonyloxy radical, An ethoxycarbonyloxy radical, an acrylic oxy-ethyl group, a methacryloxy ethyl group, A carboxyl ethyl group, a methoxy carbonylethyl radical, an ethoxy carbonylethyl radical, A methoxycarbonyloxy ethyl group, an ethoxycarbonyloxy ethyl group, 1-propynyl radical, 2-propynyl group, butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, 1-butenyl group, 2-butenyl group, 3-butenyl group, A 2-methyl-2-propenyl radical, 1-methylene propyl group, a 1-methyl-2-propenyl radical, 1, 2-dimethyl vinyl group, 1-butylnyl radical, 2-butylnyl radical, 3-butylnyl radical, A pentyl radical, 1-methylbutyl radical, 2-methylbutyl radical, 3-methylbutyl radical, 1-methyl-2-methylpropyl radical, 2, and 2-dimethyl propyl group, A phenyl group, o-, p-, the phenyl group that replaced m-location by the methyl group, The phenyl group and o- which replaced o-, p-, and m-location by the ethyl group, p-, the phenyl group which replaced m-location by the propyl group, The phenyl group which replaced o-, p-, and m-location by the methoxy group, o-, p-, the phenyl group that replaced m-location by the ethoxy radical, In addition, the straight chain, branching alkyl group, or aryl groups of carbon numbers 1-10, such as a hexyl group, an octyl radical, a nonyl radical, and a decyl group, can be mentioned.

[0012] As for the carbon number of R1-R3, from the soluble point to the electrolytic solution of an additive, it is desirable that it is six or less. Moreover, in this invention, especially since it indicates that the moderate solubility to the electrolytic solution is what at least one is expressed with the following general formulas [2] of R1-R3 to and especially the reduction decomposition depressant action of the electrolytic solution on a negative electrode is excellent, it is desirable. [Formula 10]

式 [2]



however -- even if R4 and R5 are mutually the same -- differing -- **** -- hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers

nonaqueous electrolyte low, and electrolytic solubility is raised further, it will consider as the electrolytic solution excellent in the electrical conductivity in ordinary temperature or low temperature, and things can be carried out. For this reason, a low-temperature property like the charge-and-discharge effectiveness of a cell and the charge-and-discharge effectiveness in low temperature, and the load characteristic in low temperature is improvable.

[0022] The addition of the isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b] The non-aqueous-solvent whole containing it (with the isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b]) The total quantity with at least one sort and/or a chain-like carbonate is received among the annular carbonates expressed with said general formula [2a] or [2b]. 0.001 % of the weight or more, It is preferably desirable to be especially contained in 0.1 - 3% of the weight of an amount preferably still more preferably less than 5% of the weight 0.01% of the weight or more 0.05 % of the weight to 4% of the weight. It is and is **.

[0023] If the isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b] at such a mixed rate contains in the whole non-aqueous solvent containing it, the reductive cleavage of the solvent which happens at the time of charge can be suppressed low, and improvement in battery lives, such as an elevated-temperature conservation property and a cycle property, the improvement in the charge-and-discharge effectiveness of a cell, and an improvement of a low-temperature property can be aimed at.

[0024] Moreover, a mixed rate in case at least one sort and a chain-like carbonate are simultaneously included in a non-aqueous solvent among the annular carbonates expressed with said general formula [3a] or [3b] Among the annular carbonates which express with a weight ratio and are expressed with said general formula [2a] or [2b], an at least one sort:chain-like carbonate 0:100-100:0 -- desirable -- 5:95-80:20 -- further -- desirable -- 10:90-70:30 -- it is 15:85-55:45 especially preferably. Since viscosity lifting of the electrolytic solution can be controlled and an electrolytic degree of dissociation can be raised by making it such a ratio, the conductivity of the electrolytic solution in connection with the charge-and-discharge property of a cell can be raised.

[0025] Therefore, the desirable non-aqueous solvent concerning this invention contains at least one sort and/or said chain-like carbonate among the annular carbonates expressed in said general formula [3a] or [3b] as the isocyanuric acid derivative expressed with said general formula [1a] or [1b]. Moreover, it is also possible in addition to them, to mix or little add further the solvent usually widely used as a non-aqueous solvent for cells, and to use it.

[0026] When an isocyanuric acid derivative is mixed and used for a non-aqueous solvent in the nonaqueous electrolyte concerning this invention, It may change to the above-mentioned carbonate as a non-aqueous solvent, or, in addition to the above-mentioned carbonate, other solvents other than the above-mentioned carbonate may be used. As other solvents Specifically Methyl formate, ethyl formate, propyl formate, methyl acetate, Ethyl acetate, propyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, Chain-like ester, such as methyl butyrate and valeric-acid methyl; Phosphoric ester; 1, such as trimethyl phosphate, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, diethylether, wood ether, The chain-like ether, such as the methylethyl ether and the dipropyl ether; 1,4-dioxane, 1, 3-dioxolane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Chain-like carver mates, such as amide; methyl-N [, such as cyclic ether; dimethylformamide], such as the 3-methyl -1, 3-dioxolane, the 2-methyl -1, and 3-dioxolane, and N-dimethyl carver mate; Gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, 3-methyl-gamma-butyrolactone, Cyclic-ester [, such as 2-methyl-gamma-butyrolactone,]; a sulfolane etc. is annular -- annular carver mate [, such as sulfone;N-methyl oxazolidinone,]; -- cyclic amide [, such as N-methyl pyrrolidone,]; -- N and N-dimethyl imidazolidinone etc. is annular -- urea;4 and 4-dimethyl-5-methylene ethylene carbonate -- 4-methyl-4-ethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-propyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-butyl-5-methylene ethylene carbonate, 4, and 4-diethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-propyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-butyl-5-methylene ethylene carbonate, 4 and 4-dipropyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-propyl-4-butyl-5-methylene ethylene carbonate, 4 and 4-dibutyl-5-methylene ethylene carbonate, 4, and 4-dimethyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-ethyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-propyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-butyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4, and 4-diethyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-propyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-ethyl-4-butyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4, and 4-dipropyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-propyl-4-butyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4 and 4-dibutyl-5-ethylidene ethylene carbonate, 4-methyl-4-vinyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-allyl compound-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-methoxymethyl-5-methylene ethylene carbonate, 4-methyl-4-acrylic oxymethyl-5-methylene ethylene carbonate, Annular carbonates, such as 4-methyl-4-allyloxy methyl-5-methylene ethylene carbonate; 4-vinyl ethylene carbonate, Vinyl ethylene carbonate derivative;4-vinyl-4-methyl ethylene carbonate, such as 4 and 4-divinyl ethylene carbonate, 4, and 5-divinyl ethylene carbonate, 4-vinyl-5-methyl ethylene carbonate, 4-vinyl -4, 5-dimethyl ethylene carbonate, 4-vinyl -5, 5-dimethyl ethylene carbonate, 4-vinyl - Alkylation vinyl ethylene carbonate derivative;4-allyloxy methyl ethylene carbonate, such as 4, 5, and 5-trimethylethylene carbonate, Allyloxy methyl ethylene carbonate derivative;4-methyl-4-allyloxy methyl ethylene carbonate, such as 4 and 5-diaryl oxymethyl ethylene carbonate, Alkylation allyloxy methyl ethylene carbonate derivatives, such as 4-methyl-5-allyloxy methyl ethylene carbonate; 4-acrylic oxymethyl ethylene carbonate, Acrylic oxymethyl ethylene carbonate derivative;4-methyl-4-acrylic oxymethyl ethylene carbonate, such as 4 and 5-acrylic oxymethyl ethylene carbonate, Alkylation acrylic oxymethyl ethylene carbonate derivatives, such as 4-methyl-5-acrylic oxymethyl ethylene carbonate; A sulfolane, ** sulfur compounds, such as a dimethyl sulfate; the compound expressed with phosphorus-containing compound [, such as a trimethyl phosphoric acid and a triethyl phosphoric acid,]; and the following general formula can be mentioned. HO(CH₂CH₂O) aH, HO{CH₂CH(CH₃) O} b H, CH₃O(CH₂CH₂O) c H, CH₃O{CH₂CH(CH₃) O} d H, CH₃O(CH₂CH₂O) e CH₃, CH₃O{CH₂CH(CH₃) O} f CH₃, and C₉H₁₉PhO(CH₂CH₂O) g {CH(CH₃) O} h CH₃ (Ph is a phenyl group), CH₃O{CH₂CH(CH₃) O} iCO{O(CH₃) CHCH₂} jOCH₃ (the integer of 5-250

and g-j of a-f are the integer of 2-249, $5 \leq g+h \leq 250$, and $5 \leq i+j \leq 250$ among the aforementioned formula.) As a concrete mixed example of the non-aqueous solvent in this invention An isocyanuric acid derivative, an above-mentioned annular carbonate, and above-mentioned gamma-butyrolactone, What used phosphoric ester and a sulfolane instead of gamma-butyrolactone in an isocyanuric acid derivative, an annular carbonate, a chain-like carbonate, gamma-butyrolactone, or the same combination as the above is illustrated.

[0027] ** Water ** Solution The nonaqueous electrolyte of liquid this invention comes to dissolve an electrolyte in the non-aqueous solvent containing the compound containing the isocyanuric acid derivative which consists of the non-aqueous solvent and electrolyte containing the isocyanuric acid derivative mentioned above, for example, was mentioned above. As an electrolyte used, if used as an electrolyte for nonaqueous electrolyte, all can usually be used.

[0028] As an electrolytic example, lithium salt, such as LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , Li_2SiF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, and $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$, is mentioned. Moreover, the lithium salt shown by the following general formula can also be used. LiOSO two R_8 , $\text{LiN (SO two R}_9\text{) (SO two R}_{10}\text{)}$, $\text{LiC (SO two R}_{11}\text{) (SO two R}_{12}\text{) (SO two R}_{13}\text{)}$, $\text{LiN (SO}_2\text{OR}_{14}\text{) (SO}_2\text{OR}_{15}\text{)}$ (here, even if $\text{R}_8\text{-R}_{15}$ are mutually the same, they may differ from each other, and they are the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6). These lithium salt may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0029] LiPF_6 , LiBF_4 , LiOSO two R_8 , and $\text{LiN (SO two R}_9\text{) (SO two R}_{10}\text{)}$, $\text{LiC (SO two R}_{11}\text{) (SO two R}_{12}\text{) (SO two R}_{13}\text{)}$ and $\text{LiN (SO}_2\text{OR}_{14}\text{) (SO}_2\text{OR}_{15}\text{)}$ are [among these] desirable especially.

[0030] As for such an electrolyte, it is usually desirable to contain 0.1-3 mols /in nonaqueous electrolyte by the concentration of 0.5-2 mols/l. preferably 1.

[0031] Although the nonaqueous electrolyte in this invention contains the non-aqueous solvent and electrolyte containing the isocyanuric acid derivative expressed with the above-mentioned general formula [1a] or [1b] as an indispensable constituent, it may add other additives etc. if needed.

[0032] It is not only suitable as nonaqueous electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries, but it can use the nonaqueous electrolyte concerning above this inventions as nonaqueous electrolyte for primary cells.

[0033] 2 [s] degree ** The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning pond this invention is constituted including fundamentally a negative electrode, a positive electrode, and the aforementioned nonaqueous electrolyte, and the separator is usually formed between the negative electrode and the positive electrode.

[0034] As a negative-electrode active material which constitutes a negative electrode, a dope, the tin oxide which can be dedoped, and a lithium ion can be used for doping, the carbon material which can be dedoped, and a lithium ion, and any of a dope and the silicon which can be dedoped can be used [a metal lithium, a lithium alloy, and a lithium ion] for a dope, the titanium oxide which can be dedoped, or a lithium ion. Doping and the carbon material which can be dedoped are desirable in a lithium ion also in these. Such a carbon material may be graphite, or may be amorphous carbon, and activated carbon, a carbon fiber, carbon black, a meso carbon micro bead, a natural graphite, etc. are used.

[0035] As a negative-electrode active material, a carbon material 0.340nm or less has the desirable spacing (d_{002}) of the field (002) measured especially by X-ray analysis, and the high crystallinity carbon material which has a property near the graphite or it whose density is three or more 1.70 g/cm is desirable. If such a carbon material is used, the energy density of a cell can be made high.

[0036] As positive active material which constitutes a positive electrode, conductive polymers, such as the multiple oxide which consists of a lithium and transition metals, such as transition-metals oxides, such as MoS_2 , TiS_2 , MnO_2 , and V_2O_5 , or a transition-metals sulfide, LiCoO_2 and LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , and LiNiXCo(1-X)O_2 , the poly aniline, the poly thiophene, polypyrrole, polyacetylene, the poly acene, and dimercapto thiadiazole / poly aniline complex, etc. are mentioned. Also in these, the multiple oxide which especially consists of a lithium and transition metals is desirable. When a negative electrode is a lithium metal or a lithium alloy, a carbon material can also be used as a positive electrode. Moreover, the mixture of a lithium, the multiple oxide of transition metals, and a carbon material can also be used as a positive electrode.

[0037] A separator is a porous film and a fine porosity polymer film is usually used suitably. Especially, a porous polyolefine film is desirable and the multilayer film of a porous polyethylene film, a porous polypropylene film or a porous polyethylene film, and polypropylene can specifically be illustrated.

[0038] Such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be formed in the configuration of cylindrical, a coin mold, a square shape, and other arbitration. However, the basic structure of a cell depends and is the same as a configuration, and a design change can be performed according to the object. Next, although the structure of cylindrical and a coin mold cell is explained, what described above the negative-electrode active material, the positive active material, and the separator which constitute each cell is used in common.

[0039] For example, in the case of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery, through SEBARETA which poured in nonaqueous electrolyte, the negative electrode which comes to apply a negative-electrode active material to a negative-electrode charge collector, and the positive electrode which comes to apply positive active material at a positive-electrode charge collector are contained with the cell can, where [of winding and a winding object] an electric insulating plate is laid up and down.

[0040] Moreover, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention is applicable also to a coin mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery. By the coin mold cell, the disc-like negative electrode, the separator, the disc-like positive electrode, and the stainless board are contained by the coin mold cell can, where a laminating is carried out to this sequence.

[0041]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is concretely explained through an example and the example of a comparison, this invention is not limited to these examples.

[0042]

[Example 1] As opposed to the this mixed solvent after mixing <preparation of nonaqueous electrolyte> propylene carbonate (PC), and diethyl carbonate (DEC) at rate of PC:DEC=55:45 (weight ratio) 99 weight section One weight section addition of the isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl is carried out. The non-aqueous solvent was prepared so that the content (the amount of dissolution) of an isocyanuric acid derivative might become weight (20/99) % [about 0 and 2 % of the weight] to the whole (total quantity of PC, DEC, and isocyanuric acid TORIKARUBOKISHI ethyl) non-aqueous solvent. Next, LiPF₆ which is an electrolyte was dissolved in the non-aqueous solvent, and nonaqueous electrolyte was prepared so that electrolytic concentration might become in 1. and 1.0 mols /.

[0043] the carbon powder 90 weight section of the meso carbon micro bead (trade name; MCMB 6-28, d002=0.337nm, density 2.17 g/cm³) by <production of negative electrode> Osaka Gas Co., Ltd. and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 10 weight section as a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidone of a solvent -- making -- a paste-like negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared. next, this negative electrode -- a mixture -- the negative-electrode charge collector with a thickness of 20 micrometers made from band-like copper foil was made to apply and dry a slurry, and the band-like carbon negative electrode was obtained. the negative electrode after desiccation -- the thickness of a mixture was 25 micrometers. Furthermore, after piercing this band electrode to discoid with a diameter of 15mm, it pressed and considered as the negative-electrode electrode.

[0044] the LiCoO₂ (product name: HLC-21, mean particle diameter of 8 micrometers) particle 91 weight section of Make chemical / <production of positive electrode> Honjo], the graphite 6 weight section as electric conduction material, and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 3 weight section as a binder -- mixing -- a positive electrode -- a mixture is prepared and it distributes to N-methyl pyrrolidone -- making -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was obtained. The positive-electrode charge collector made from band-like aluminium foil with a thickness of 20 micrometers was made to apply and dry this slurry, and the band-like positive electrode was obtained with compression molding. the positive electrode after desiccation -- the thickness of a mixture was 40 micrometers. Then, it considered as the positive-electrode electrode by piercing this band electrode to discoid with a diameter of 15mm.

[0045] <production of a cell> -- the disc-like negative electrode obtained by doing in this way and the disc-like positive electrode, and the separator which was able to be further done from the fine porosity polypropylene film with 25 micrometers in thickness] and a diameter of 19mm were prepared. After carrying out the laminating of each in the sequence of a negative electrode, a separator, and a positive electrode into the cell can of 2032 sizes made from stainless steel, said nonaqueous electrolyte was poured into the separator. Then, in the cell can, the board made from stainless steel (the thickness of 2.4mm, diameter of 15.4mm) was contained, and the cell can (lid) was closed through the gasket of further the product made from polypropylene. Consequently, the airtightness in a cell could be held and the carbon button mold nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a diameter [of 20mm] and a height of 3.2mm was obtained.

[0046] <Measurement of charge-and-discharge effectiveness>, thus the acquired charge-and-discharge effectiveness of a rechargeable battery were measured by the following method at the room temperature. In addition, in this example, the direction of current where Li ion is doped by the negative electrode was considered as charge, and the direction of current dedoped was considered as discharge. Charge was performed by the 4.1V or 1mA constant current constant-potential charge method, and when the charging current became below 50microA, it considered as termination. Discharge was performed by 1mA constant current, and when voltage amounted to 2.7V, it ended. From the charge capacity of this charge-and-discharge cycle, and discharge capacity, charge-and-discharge effectiveness was calculated by the degree type, and that result was shown in a table 1. charge-and-discharge effectiveness (%) = {discharge capacity (mAh/g)} / {charge capacity (mAh/g)} x100[0047 --]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, like the example 1, preparation of nonaqueous electrolyte and production of a cell were performed, and the charge-and-discharge effectiveness of a cell was evaluated like the example 1 except having not added an isocyanuric acid derivative. The result was shown in a table 1.

[0048]

[A table 1]

	イソシアヌル酸誘導体	溶媒組成(重量比)		初回充放電効率 (%)
		PC+DEC*	イソシアヌル酸誘導体	
実施例1	イソシアヌル酸 トリカルボキシエチル	99	0.2	71.4
比較例1	なし	100	0	63.9

* PC:DEC=55:45(重量比)

[0049] (2) the measurement <production of negative electrode> natural-graphite (LF-18made from China-Vietnam graphite A) 87 weight section of the leakage current and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 13 weight section of a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidinone of a solvent -- making -- a natural graphite -- a mixture -- the slurry was prepared. next, this negative electrode -- a mixture -- after making the negative-electrode charge collector with a thickness of 18 micrometers made from band-like copper foil apply and dry a slurry, compression molding was carried out, this was pierced to 14mm discoid, and the coin-like natural-graphite electrode was obtained. this natural-graphite electrode -- the thickness of a mixture was 110

microns and weight was 14mm of 20 mg/phi.

The coin mold cell shown in <production of cell> drawing 1 was produced. The laminating of the separator 15 which was able to be done from the fine porosity polypropylene film with 25 micrometers [in a natural-graphite electrode / 14 / of with a diameter of 14mm, the with a diameter thickness / 0.3mm thickness of 16mm / metal lithium foil 13, and thickness] and a diameter of 19mm was carried out into the cell can 16 of 2032 sizes made from stainless steel in the sequence of the metal lithium foil 13, a separator 15, and the natural-graphite electrode 14. Then, 0.05ml of said nonaqueous electrolyte is poured into a separator, and it is the board 17 (the thickness of 1.2mm, the diameter of 15.5mm, and the spring 20 were contained.) made from stainless steel. Finally, through the gasket 18 made from polypropylene, by closing the cell can top 19, the airtightness in a cell was held and the coin mold Li-natural-graphite cell with a diameter [of 20mm] and a height of 3.2mm was produced.

Measurement of the leakage current explained below performed the amount of electrolysis of the electrolytic solution on a <measurement [of the amount of electrolysis on a natural-graphite electrode] (measurement of the leakage current)> natural-graphite electrode. Discharge of a total of 10 hours was first performed for the above-mentioned coin mold Li-natural-graphite cell on condition that 1mA constant current 0V constant voltage, and then charge of a total of 10 hours was performed on condition that 1mA constant current and 1.2V constant voltage. Then, discharge of a total of 5 hours was performed on condition that 2mA constant current 0V constant voltage, and discharge and charge of a two cycle were performed by making to perform charge of a total of 5 hours next on condition that 2mA constant current and 1.2V constant voltage into 1 cycle. Furthermore, discharge of a total of 10 hours was performed on condition that 2mA constant current 0.01V constant voltage. Then, temperature up of this cell was carried out to 60 degrees C, all 25-hour discharge was continued on condition that 0.2mA constant current and 0.01V constant voltage, and change of the current which flows at this time was pursued. At 60 degrees C, from immediately after discharge starting, this current value is decreased rapidly and becomes almost fixed in 15 hours or more. This constant-rate flow ***** current supported the amount of electrolysis of the electrolytic solution on a natural-graphite electrode, and defined the current value measured in the 25th hour as the "leakage current." Moreover, this leakage current value was standardized and expressed with the weight of the natural graphite used for measurement.

[A table 2]

	リチウム電池用電解液、電解質LiPF ₆ (1モル/リットル)			漏れ電流 μA/mg
	有機溶媒	イソシアヌル酸誘導体	溶媒重量比	
			EC : DMC : イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	
実施例2	EC+ DMC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9 : 59.9 : 0.2	0.22
比較例2	EC+ DMC	なし	40 : 60 : 0	0.27

As mentioned above, each leakage current showing the amount of electrolysis of the electrolytic solution on a natural-graphite electrode is small, and the electrolytic solution of this invention shows that electrolysis of the electrolytic solution is controlled.

3) After mixing EC:DMC=40:60 (weight ratio), or ethylene carbonate (EC) and methylethyl carbonate (MEC) for elevated-temperature retention test <preparation of nonaqueous electrolyte> ethylene carbonate (EC), and dimethyl carbonate (DMC) at a rate of EC:MEC=40:60 (weight ratio), to this mixed solvent, specified quantity addition of the isocyanuric acid derivative was carried out, and the solvent was prepared. Next, LiPF₆ which is an electrolyte was dissolved in the non-aqueous solvent, and nonaqueous electrolyte was prepared so that electrolytic concentration might become in 1. and 1.0 mols /. the <production of negative electrode> natural-graphite (LF-18made from China-Vietnam graphite A) 87 weight section and the polyvinylidene fluoride (PVDF) 13 weight section of a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidinone of a solvent -- making -- a natural graphite -- a mixture -- the slurry was prepared. next, this negative electrode -- a mixture -- after making the negative-electrode charge collector with a thickness of 18 micrometers made from band-like copper foil apply and dry a slurry, compression molding was carried out, this was pierced to 14mm discoid, and the coin-like natural-graphite electrode was obtained. this natural-graphite electrode -- the thickness of a mixture was 110 microns and weight was 14mm of 20 mg/phi. the <production of LiCoO₂ electrode> LiCoO₂ (product made from Honjo FMC Energy Systems HLC-21) 90 weight section, the graphite 6 weight section of an electric conduction agent and the acetylene black 1 weight section, and the polyvinylidene fluoride 3 weight section of a binder are mixed, and it distributes to N-methyl pyrrolidone of a solvent -- making -- LiCoO -- the slurry was prepared 2 mixture. this LiCoO -- aluminum foil with a thickness of 20 microns was made to apply and dry a slurry 2 mixture, compression molding was carried out, and omission and LiCoO₂ electrode were produced for this inside to phi13mm. The thickness of this LiCoO₂ mixture was 90 microns, and weight was 13mm of 35 mg/phi.

The coin mold cell shown in <production of cell> drawing 2 was produced. The laminating of the separator 15 which was able to be done from the fine porosity polypropylene film with 25 micrometers [in a natural-graphite electrode / 13 / of with a diameter of 14mm, LiCoO₂ electrode 14 with a diameter of 13mm, and thickness] and a diameter of 16mm was carried out into the cell can 16 of 2032 sizes made from stainless steel in the sequence of natural-graphite electrode 13 separator 15 and LiCoO₂ electrode 14. Then, 0.03ml of said nonaqueous electrolyte is poured into a separator, and it is the board 17 (the thickness of 1.2mm, the diameter of 16mm, and the spring 20 were contained.) made from aluminum. Finally, through the gasket 18 made from polypropylene, by closing the cell can (lid) 19, the airtightness in a cell was held and the coin mold cell with a diameter [of

20mm] and a height of 3.2mm was produced.

<measurement of the load characteristic after elevated-temperature conservation> -- the coin cell produced as mentioned above was used, on condition that 0.5mA constant current 4.2V constant voltage, this cell was charged until the current value at the time of 4.2V constant voltage was set to 0.05mA, and after that, on condition that 1mA constant current 3.0V constant voltage, it discharged until the current value at the time of 3.0V constant voltage was set to 0.05mA. Next, on condition that 1mA constant current 3.85V constant voltage, this cell was charged until the current value at the time of 3.85V constant voltage was set to 0.05mA. Then, the 60-degree C thermostat performed elevated-temperature conservation for this cell for 24 hours. Deed discharge capacity was measured [the terminating condition] once for the charge and discharge of 4.2V-3.0V as a current value of 0.05mA at the time of a constant voltage on 1mA constant current and constant-voltage conditions after elevated-temperature conservation (it considers as low load discharge capacity.). Next, after charging 4.2V on the same conditions, on the conditions which end discharge when 10mA constant current and cell voltage are set to 3.0V, it discharged and discharge capacity was measured (it considers as heavy load discharge capacity). And it asked for the ratio of the heavy load discharge capacity to the low load discharge capacity at this time, and was determined as the load characteristic index.

The measurement result of a load characteristic index was described in the table below a <measurement result> (table 3) as the electrolytic solution used for the example.

[A table 3]

	リチウム電池用電解液、電解質LiPF ₆ (1モル/リットル)			負荷特性指標
	有機溶媒	イソシアヌル酸誘導体	溶媒重量比 EC : DMC : イソシアヌル酸誘導体 (又は MEC)	
実施例3	EC+DMC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.985 : 59.985 : 0.03	50
実施例4	EC+MEC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.95 : 59.95 : 0.1	36
実施例5	EC+MEC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9 : 59.9 : 0.2	38
実施例6	EC+MEC	イソシアヌル酸ジ(カルボキシエチル)プロピル	39.9 : 59.9 : 0.2	37
実施例7	EC+MEC	イソシアヌル酸(カルボキシエチル)シプロピル	39.9 : 59.9 : 0.2	37
実施例8	EC+MEC	イソシアヌル酸トリアクリロイロキシエチル	39.9 : 59.9 : 0.2	35
実施例9	EC+MEC	イソシアヌル酸トリ(メキシカルボキシルエチル)	39.9 : 59.9 : 0.2	36
比較例3	EC+DMC	なし	40 : 60	39
比較例4	EC+MEC	なし	40 : 60	34

[0050]

[Effect of the Invention] The nonaqueous electrolyte of this invention can control low the reductive cleavage of the solvent which happens when high crystallinity carbon, such as a graphite, is used for a negative electrode. Consequently, the rechargeable battery using this nonaqueous electrolyte is excellent in battery lives, such as an elevated-temperature conservation property and a cycle property, the charge-and-discharge property, the load characteristic, and the cell property in low temperature. Therefore, especially this nonaqueous electrolyte is suitable as nonaqueous electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries.

[0051]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-348765

(P2000-348765A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 0 3

4/02

4/02

Z 5 H 0 1 4

4/58

4/58

D 5 H 0 2 9

C

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-257436

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

(22) 出願日

平成11年9月10日 (1999. 9. 10)

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(31) 優先権主張番号

特願平11-95883

(72) 発明者 松原 昭男

(32) 優先日

平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(72) 発明者 鳥井田 昌弘

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

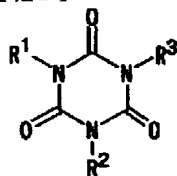
(57) 【要約】

熱異性化する異性体である。)

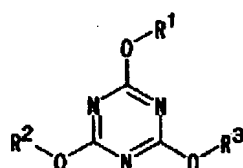
【課題】 電池寿命、充放電特性、負荷特性および低温特性に優れた非水電解液およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [1 a] または [1 b] で表されるイソシアヌル酸誘導体を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化1】



[1 a]



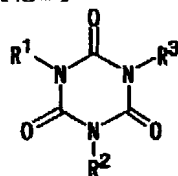
[1 b]

(式 [1 a] または [1 b] 中、R¹~R³は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはカルボニル基および/またはオキシ基および/または二重結合を含有する炭素数1~20の有機基である。また、[1 a] と [1 b] は

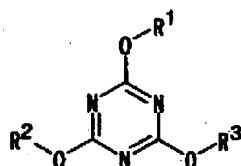
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式〔1a〕または〔1b〕で表されるイソシアヌル酸誘導体を含む非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化1】



〔1a〕



〔1b〕

(式〔1a〕または〔1b〕中、R¹～R³は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはカルボニル基および／またはオキシ基および／または二重結合を含む炭素数1～20の有機基である。また、〔1a〕と〔1b〕は熱異性化する異性体である。)

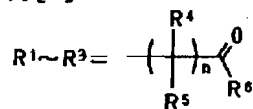
【請求項2】前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表される化合物において、R¹～R³の炭素数が1～6個であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表される化合物において、R¹～R³の少なくとも一つがオキシ基、オキソ基、アミド基、ハロゲンのうちの少なくとも1種の基を含んでもよい炭素数1～10の炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項4】前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表される化合物において、R¹～R³の少なくとも一つが以下の一般式〔2〕で表わされる基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

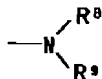
【化2】

式〔2〕



(但しR⁴、R⁵は互いに同一であっても異なってもよく、水素、又は炭素数1～6の炭化水素基であり、R⁶は-OR⁷又は

【化3】



(R⁷～R⁹は互いに同一であっても異なってもよく、陽イオン、水素、又は炭素数1～6の炭化水素基を表わす)であり、nは0～10の整数である。但し一般式〔2〕で表わされる基の炭素数は1～20である。)

【請求項5】前記一般式〔2〕においてR⁴、R⁵は互いに同一であっても異なってもよく、水素または炭素数1～2の炭化水素基であり、R⁶は-OR⁷ (但しR

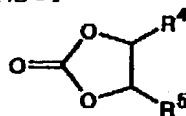
7は水素または炭素数1～6の炭化水素基であり、nが0～6の整数である)ことを特徴とする請求項4記載の電解液。

【請求項6】前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表される化合物において、R¹～R³が、メチル基、エチル基、フェニル基、カルボキシエチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、アクリルオキシエチル基、メタクリルオキシエチル基、またはメトキシエチル基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

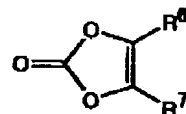
【請求項7】前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表される化合物において、R¹～R³の少なくとも1つがカルボキシ基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項8】前記の非水溶媒が、前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表されるイソシアヌル酸誘導体と、一般式〔3a〕または〔3b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および／または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1～7記載の非水電解液。

【化4】



〔3a〕



〔3b〕

(式〔3a〕または〔3b〕中、R⁴～R⁷は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。)

【請求項9】前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、またはビニレンカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項8記載の非水電解液。

【請求項10】前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項9記載の非水電解液。

【請求項11】前記一般式〔1a〕または〔1b〕で表されるイソシアヌル酸誘導体が、非水溶媒全体に対してに0.01以上、5重量%未満含まれていることを特徴とする請求項1～10記載の非水電解液。

【請求項12】非水溶媒中の前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種と鎖状炭酸エステルの重量比率が15:85～55:45であることを特徴とする請求項8～11記載

の非水電解液。

【請求項13】電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1～11記載の非水電解液。

【請求項14】請求項1～13のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

【請求項15】負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーパ・脱ドーパが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーパ・脱ドーパが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーパ・脱ドーパが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンのドーパ・脱ドーパが可能なシリコンのいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、請求項1～14記載のいずれかの非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項16】前記リチウムイオンのドーパ・脱ドーパが可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面における面間距離(d002)が、0.340nm以下であることを特徴とする請求項15記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、充放電特性に優れた非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳細には、イソシアヌル酸誘導体を含有するリチウム二次電池に適した非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。

【0003】このような電池として非水電解液二次電池があり、その代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。それに用いられる非水溶媒として、誘電率の高いカーボネート化合物が知られており、各種カーボネート化合物の使用が提案されている。また電解液として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの前記高誘電率カーボネート化合物溶媒と、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li₂SiF₆などの電解質を混合した溶液が用いられている。

【0004】一方で、電池の高容量化を目指して電極の研究も進められており、リチウムイオン二次電池の負極として、リチウムの吸蔵、放出が可能な炭素材料が用いられている。特に黒鉛などの高結晶性炭素は、放電電位が平坦であるなどの特徴を有していることから、現在市販されているリチウムイオン二次電池の大半の負極として採用されている。

【0005】しかしながら、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いる場合、電解液用の非水溶媒として、凝固点の低い高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネートや1,2-ブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が起こり、活物質であるリチウムイオンの黒鉛への挿入反応がほとんど進行しなくなり、電解液の機能を果たさなくなる。その結果、特に初回の充放電効率は極端に低下する。

【0006】このため、電解液に使用される高誘電率の非水溶媒として、常温で固体ではあるものの、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合することにより、非水溶媒の還元分解反応を抑える試みがなされている。さらに還元分解反応の抑制に加えて非水溶媒の粘度特性を改善するため、低粘度溶媒との組み合わせ方を工夫したり、様々な添加剤を加えたり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限することなどが提案されている。これらの対策により、電池の充放電特性及び低温特性の向上が図られてきたが、さらに、例えば高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合の、微少な還元分解反応に起因する電池寿命の低下を改善したり、また、低温特性をさらに向上する電解液が求められている。

【0007】

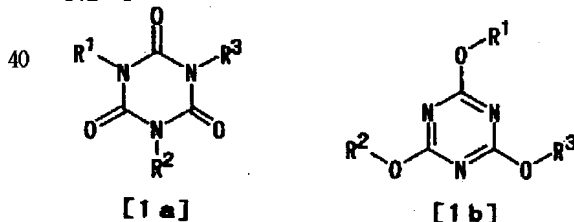
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の要請に応えるために、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合であっても、溶媒の還元分解反応が抑制され、電池寿命を向上し、電池にすぐれた充放電効率、負荷特性及び低温特性を与える非水電解液の提供を目的とする。また、この非水電解液を含む二次電池の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のイソシアヌル酸誘導体を含有する非水溶媒と電解質とからなる非水電解液およびそれを用いた二次電池である。

(1) 一般式[1a]または[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化5】



(式[1a]または[1b]中、R¹～R³は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはカルボニル基および/またはオキシ基および/または二重結合を含有する炭素数1～20の有機基である。また、[1a]と[1b]は

熱異性化する異性体である。)

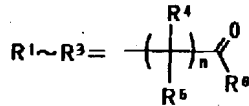
(2) 前記一般式[1a]または[1b]で表される化合物において、 $R^1 \sim R^3$ の炭素数が1~6個であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

(3) 前記一般式[1a]または[1b]で表される化合物において、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも一つがオキシ基、オキソ基、アミド基、ハロゲンのうちの少なくとも1種の基を含んでもよい炭素数1~10の炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

(4) 前記一般式[1a]または[1b]で表される化合物において、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも一つが以下の一般式[2]で表わされる基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【化6】

式[2]



(但し R^4 、 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、水素、又は炭素数1~6の炭化水素基であり、 R^6 は $-OR^7$ 又は

【化7】



($R^7 \sim R^9$ は互いに同一であっても異なってもよく、陽イオン、水素、又は炭素数1~6の炭化水素基を表わす)であり、 n は0~10の整数である。但し一般式[2]で表わされる基の炭素数は1~20である。)

(5) 前記一般式[2]において R^4 、 R^5 は互いに同一であっても異なってもよく、水素またはメチル基、またはエチル基であり、 R^6 は $-OR^7$ (但し R^7 は水素または炭素数1~6の炭化水素基であり、 n が0~6の整数である)ことを特徴とする請求項4記載の電解液。

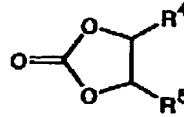
(6) 前記一般式[1a]または[1b]で表わされる化合物において、 $R^1 \sim R^3$ が、メチル基、エチル基、フェニル基、カルボキシエチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、アクリルオキシエチル基、メタクリルオキシエチル基、またはメトキシエチル基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

(7) 前記一般式[1a]または[1b]で表される化合物において、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1つがカルボキシル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

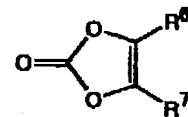
(8) 前記の非水溶媒が、前記一般式[1a]または

[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体と、一般式[3a]または[3b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および/または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1~7記載の非水電解液。

【化8】



【3a】



【3b】

(式[3a]または[3b]中、 $R^4 \sim R^7$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1~6のアルキル基である。)

(9) 前記一般式[3a]または[3b]で表される環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、またはビニレンカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項8記載の非水電解液。

(10) 前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項9記載の非水電解液。

(11) 前記一般式[1a]または[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体が、非水溶媒全体に対して0.01以上、5重量%未満含まれていることを特徴とする請求項1~10記載の非水電解液。

(12) 非水溶媒中の前記一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種と鎖状炭酸エステルの重量比率が15:85~55:45であることを特徴とする請求項8~11記載の非水電解液。

(13) 電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1~11記載の非水電解液。

(14) 請求項1~13のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

(15) 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコンのいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、請求項1~14記載のいずれかの非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

(16) 前記リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面におけ

る面間距離(d002)が、0.340nm以下であることを特徴とする請求項15記載のリチウムイオン二次電池。

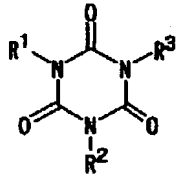
【0009】

【発明の具体的説明】次に、本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。本発明に係る非水電解液は、イソシアヌル酸誘導体を含有する非水溶媒と、電解質とからなっており、各々について詳述する。

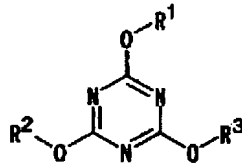
【0010】イソシアヌル酸誘導体

本発明で非水溶媒に含有させるイソシアヌル酸誘導体としては一般式[1a]または[1b]で表される化合物が使用される。

【化9】



[1a]



[1b]

(式[1a]または[1b]中、R¹~R³は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはカルボニル基および/またはオキシ基および/または二重結合を含有する炭素数1~20の有機基である。また、[1a]と[1b]は熱異性化する異性体である。)

化合物[1a]と化合物[1b]は熱異性化反応する異性体であり、中性や酸性条件では通常[1a]の形で存在し、[1a]を加熱すると徐々に[1b]に異性化する。本発明では、[1a]あるいは[1b]のどちらを使用してもよい。

【0011】炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはカルボニル基および/またはオキシ基および/または二重結合を含有する炭素数1~20の有機基としては、具体的にはメチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、アクリル基、メタクリル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、アクリルオキシエチル基、メタクリルオキシエチル基、カルボキシルエチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルオキシエチル基、エトキシカルボニルオキシエチル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブ

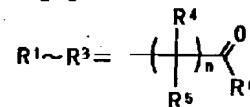
チル基、3-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、フェニル基、*o*-, *p*-, *m*-位置をメチル基で置換したフェニル基、*o*-, *p*-, *m*-位置をエチル基で置換したフェニル基、*o*-, *p*-, *m*-位置をプロピル基で置換したフェニル基、*o*-, *p*-, *m*-位置をメトキシ基で置換したフェニル基、*o*-, *p*-, *m*-位置をエトキシ基で置換したフェニル基、その他、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数1~10の直鎖または分岐アルキル基またはアリール基を挙げることができる。

10

【0012】添加剤の電解液への溶解性の点から、R¹~R³の炭素数は6以下であることが望ましい。また本発明においては、R¹~R³の少なくとも1つが以下の一般式[2]で表わされるものであると、電解液への適度な溶解性を示し、負極上での電解液の還元分解抑制作用が特に優れるので、とくに好ましい。

【化10】

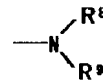
式[2]



20

(但しR⁴、R⁵は互いに同一であっても異なってもよく、水素、又は炭素数1~6の炭化水素基であり、R⁶は-OR⁷又は

【化11】



30

(R⁷~R⁹は互いに同一であっても異なってもよく、陽イオン、水素、又は炭素数1~6の炭化水素基を表わす)であり、nは0~10の整数である。但し一般式[2]で表わされる基の炭素数は1~20である。)

【0013】前記一般式[1a]または[1b]で表される具体的な化合物としては、以下で示される化合物を挙げることができる。イソシアヌル酸トリメチル、イソシアヌル酸トリエチル、トリフェノキシトリアジン、イソシアヌル酸トリカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリメトキシカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリエトキシカルボキシエチル、イソシアヌル酸トリメトキシカルボキシオキシエチル、イソシアヌル酸トリエトキシカルボキシオキシエチル、イソシアヌル酸トリアクリルオキシエチル、イソシアヌル酸トリメタクリルオキシエチル、イソシアヌル酸トリビニル、イソシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリメタリル、イソシアヌル酸メチルジ(カルボキシエチル)、イソシアヌル酸ジメチル(カルボキシエチル)、イソシアヌル酸エチルジ(カルボキシエチル)、イソシアヌル酸ジエチル(カルボキシエチル)、イソシアヌル酸ジプロピル(カルボ

40

50

キシルエチル)、イソシアヌル酸ジビニル(カルボキシ
ルエチル)、イソシアヌル酸ビニル(カルボキシルエチ
ル)、イソシアヌル酸ジアリル(カルボキシルエチ
ル)、イソシアヌル酸アリル(カルボキシルエチル)、
イソシアヌル酸トリグリシジル、イソシアヌル酸トリ
(カルボキシメチル)、イソシアヌル酸トリ(カルボキ
シ)、イソシアヌル酸トリ(カルボキシプロピル)、イ
ソシアヌル酸トリ(カルボキシブチル)、イソシアヌル
酸トリ(メトキシカルボニルメチル)、イソシアヌル酸
トリ(エトキシカルボニルメチル)、イソシアヌル酸ト
リ(メトキシカルボニル)、イソシアヌル酸トリ(エト
キシカルボニル)、イソシアヌル酸ジ(カルボキシエチ
ル)(メトキシカルボニルエチル)、イソシアヌル酸
(カルボキシエチル)ジ(メトキシカルボニルエチ
ル)、イソシアヌル酸ジ(カルボキシエチル)(エトキ
シカルボニルエチル)、イソシアヌル酸(カルボキシエ
チル)ジ(エトキシカルボニルエチル)、イソシアヌル
酸(トリメチルシリロキシカルボニルエチル)など。

【0014】このような前記一般式[1a]または[1
b]で表されるイソシアヌル酸誘導体は、充電時におけ
る非水溶媒の還元分解反応を抑制し充放電効率を改善す
る効果がある。

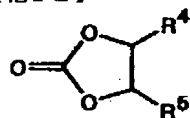
【0015】非水溶媒

本発明に係る非水電解液では、前記一般式[1a]また
は[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体を含有する
非水溶媒が使用される。このイソシアヌル酸誘導体は、
一般に使われる非水溶媒への添加剤として使用すること
ができる。

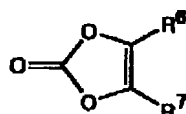
【0016】本発明では特に、上記イソシアヌル酸誘導
体と下記一般式[3a]または[3b]で表される環状
炭酸エステルのうち少なくとも1種および/または鎖状
炭酸エステルを含む非水溶媒を使用することが望まし
い。

【0017】使用できる非水溶媒としては、下記に示す
一般式[3a]または[3b]で表される環状炭酸エス
テルのうち少なくとも1種および/または鎖状炭酸エス
テルを挙げることができる。

【化12】



[3a]



[3b]

(式[3a]または[3b]中、R⁴~R⁷は、互いに同
一であっても異なってもよく、水素原子または炭素
数1~6のアルキル基である。)

この中でアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル
基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プ
ロピル基を例示することができる。

【0018】前記一般式[3a]または[3b]で表さ
れる環状炭酸エステルの例として具体的には、エチレン
カーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチ
レンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,
2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカー
ボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。特
に、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカー
ボネートが好適に使用される。電池寿命の向上を特に
意図した場合は、特にエチレンカーボネートが好まし
い。また、これら環状炭酸エステルは2種以上混合して
使用してもよい。

【0019】鎖状炭酸エステルとして具体的には、ジメ
チルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチ
ルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチル
イソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネ
ートなどが挙げられる。特に、粘度が低い、ジメチルカー
ボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボ
ネートが好適に使用される。これら鎖状炭酸エステルは
2種以上混合して使用してもよい。

【0020】非水溶媒の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エ
ステルの組合せとして具体的には、エチレンカーボネ
ートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとメ
チルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエ
チルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチル
カーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチル
カーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボ
ネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートと
プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、
エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエ
チルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカー
ボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボ
ネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネ
ート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと
ジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エ
チレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチ
ルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられ
る。

【0021】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中
に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが
可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または
低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。
このため電池の充放電効率、および、例えば、低温にお
ける充放電効率や、低温における負荷特性のような低温
特性を改善することができる。

【0022】前記一般式[1a]または[1b]で表さ
れるイソシアヌル酸誘導体の添加量は、それを含む非水
溶媒全体(前記一般式[1a]または[1b]で表され
るイソシアヌル酸誘導体と、前記一般式[2a]または

[2b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも

1種および/または鎖状炭酸エステルとの合計量)に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01重量%以上、5重量%未満、さらに好ましくは0.05重量%~4重量%、特に好ましくは0.1~3重量%の量で含まれることが望ましい。い。

【0023】このような混合割合で前記一般式[1a]または[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体がそれを含む非水溶媒全体に含有されていると、充電時に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑えることができ、高温保存特性やサイクル特性などの電池寿命の向上、電池の充放電効率の向上、および低温特性の改善を図ることができる。

【0024】また、非水溶媒中に、前記一般式[3a]または[3b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種と鎖状炭酸エステルとを同時に含む場合の混合割合は、重量比で表して、前記一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種：鎖状炭酸エステルが、0:100~100:0、好ましくは5:95~80:20、さらに好ましくは10:90~70:30、特に好ましくは15:85~55:45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができる為、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

【0025】したがって、本発明に係わる好ましい非水溶媒は、前記一般式[1a]または[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体と、前記一般式[3a]または[3b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および/または前記鎖状炭酸エステルを含むものである。またそれらに加えて、通常電池用非水溶媒として広く使用されている溶媒をさらに混合あるいは少量添加して使用することも可能である。

【0026】本発明に係る非水電解液では、イソシアヌル酸誘導体を非水溶媒に混合して用いる場合、非水溶媒として上記炭酸エステルに換え、あるいは上記炭酸エステルに加えて上記炭酸エステル以外の他の溶媒を用いてもよく、他の溶媒としては、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、アロピオン酸メチル、アロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル；リン酸トリメチルなどのリン酸エステル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル；1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどの環状エーテル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -

ブチロラクトンなどの環状エステル；スルホランなどの環状スルホン；N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート；N-メチルピロリドンなどの環状アミド；N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-メトキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アクリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル；4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体；4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体；4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ア

クリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；スルホラン、硫酸ジメチルなどのような含イオウ化合物；トリメチルリン酸、トリエチルリン酸などの含リン化合物；および下記一般式で表わされる化合物などを挙げることができる。 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{H}$ 、 $\text{HO}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_b\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_d\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_f\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{PhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_h\text{CH}_3$ （Phはフェニル基）、 $\text{C}_9\text{H}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_i\text{CO}\{\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_j\text{OCH}_3$ （前記の式中、 $a\sim f$ は5～250の整数、 $g\sim j$ は2～249の整数、 $5\leq g+h\leq 250$ 、 $5\leq i+j\leq 250$ である。）本発明における非水溶媒の具体的な混合例としては、前述のイソシアヌル酸誘導体と環状炭酸エステルと α -ブチロラクトン、イソシアヌル酸誘導体と環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと α -ブチロラクトン、または上記と同様の組み合わせにおいて α -ブチロラクトンの代わりに炭酸エステルやスルホランを使用したものが例示される。

【0027】非水電解液

本発明の非水電解液は、前述したイソシアヌル酸誘導体を含有する非水溶媒と電解質とからなっており、例えば前述したイソシアヌル酸誘導体を含む化合物を含有する非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。使用される電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

【0028】電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 LiOSO_2R^8 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^9)(\text{SO}_2\text{R}^{10})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{11})(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{14})(\text{SO}_2\text{OR}^{15})$ （ここで、 $\text{R}^8\sim\text{R}^{15}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0029】これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiOSO_2R^8 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^9)(\text{SO}_2\text{R}^{10})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{11})(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{14})(\text{SO}_2\text{OR}^{15})$ が好ましい。

【0030】このような電解質は、通常、0.1～3モル/リットル、好ましくは0.5～2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0031】本発明における非水電解液は、上記一般式[1a]または[1b]で表されるイソシアヌル酸誘導体を含有する非水溶媒と電解質とを必須構成成分として

含むが、必要に応じて他の添加剤等を加えてもよい。

【0032】以上のような本発明に係る非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液としても用いることができる。

【0033】二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0034】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化スズ、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能なシリコンのいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などが用いられる。

【0035】負極活物質として、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d002)が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、密度が1.70g/cm³以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0036】正極を構成する正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属またはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。

【0037】セパレータは多孔性の膜であって、通常微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。

【0038】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次

に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したものが共通して使用される。

【0039】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0040】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】

【実施例1】＜非水電解液の調製＞プロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、PC:DEC=55:45(重量比)の割合で混合した後、この混合溶媒99重量部に対して、イソシアヌル酸トリカルボキシエチルを1重量部添加し、イソシアヌル酸誘導体の含有量(溶解量)が非水溶媒全体(PCとDECとイソシアヌル酸トリカルボキシエチルとの合計量)に対して(20/99)重量%(約0.2重量%)となるよう非水溶媒を調製した。次に電解質であるLiPF₆を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル/リットルとなるよう非水電解液を調製した。

【0043】＜負極の作製＞大阪ガス(株)製のメソカーボンマイクロピーズ(商品名;MCMB6-28、 $d_{002}=0.337\text{nm}$ 、密度 2.17g/cm^3)の炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させて帯状の炭素負極を得た。乾燥後の負極合剤の厚さは $25\mu\text{m}$ であった。さらに、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形して負極電極とした。

【0044】＜正極の作製＞本庄ケミカル(株)製のL

iCoO₂(製品名:HLC-21、平均粒径 $8\mu\text{m}$)微粒子91重量部と、導電材としてのグラファイト6重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを得た。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形によって帯状正極を得た。乾燥後の正極合剤の厚さは $40\mu\text{m}$ であった。その後、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜くことによって正極電極とした。

【0045】＜電池の作製＞このようにして得られた円盤状負極および円盤状正極、さらに厚さ $25\mu\text{m}$ 、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを用意した。ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、負極、セパレータ、正極の順序で各々を積層した後、セパレータに前記非水電解液を注入した。その後、電池缶内にステンレス製の板(厚さ2.4mm、直径15.4mm)を収納し、さらにポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶(蓋)をかした。この結果、電池内の気密性が保持でき、直径20mm、高さ3.2mmのボタン型非水電解液二次電池が得られた。

【0046】＜充放電効率の測定＞このようにして得られた二次電池の充放電効率を室温にて次の方法で測定した。なお、本実施例では、負極にLiイオンがドーパされる電流方向を充電、脱ドーパされる電流方向を放電とした。充電は、4.1V、1mA定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が $50\mu\text{A}$ 以下になった時点で終了とした。放電は、1mAの定電流で行い、電圧が2.7Vに達した時点で終了した。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を計算し、その結果を表1に示した。

充放電効率(%) = {放電容量(mAh/g)} / {充電容量(mAh/g)} × 100

【0047】

【比較例1】実施例1において、イソシアヌル酸誘導体を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にして電池の充放電効率を評価した。結果を表1に示した。

【0048】

【表1】

	イソシアヌル酸誘導体	溶媒組成(重量比)		初回充放電効率 (%)
		PC+DEC*	イソシアヌル酸誘導体	
実施例1	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	99	0.2	71.4
比較例1	なし	100	0	63.9

* PC:DEC=55:45(重量比)

【0049】(2) 漏れ電流の測定

<負極の作製>天然黒鉛(中越黒鉛製LF-18A) 87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF) 13重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18 μ mの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型し、これを14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110 μ m、重量は20mg/ ϕ 14mmであった。

<電池の作製>図1に示したコイン型電池を作製した。直径14mmの天然黒鉛電極14、直径16mm厚さ0.3mmの金属リチウム箔13、および厚さ25 μ m、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16内に、金属リチウム箔13、セパレータ15、天然黒鉛電極14の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液0.05mlを注入し、ステンレス製の板17(厚さ1.2mm、直径15.5mm、およびバネ20を収納した。最後に、ポリプロピレン製のガスケット18を介して、電池缶蓋19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高

さ3.2mmのコイン型Li-天然黒鉛電池を作製し *

*た。

<天然黒鉛電極上での電気分解量の測定(漏れ電流の測定)>天然黒鉛電極上での電解液の電気分解量は、以下に説明する漏れ電流の測定によって行なった。前述のコイン型Li-天然黒鉛電池をまず、1mA定電流0V定電圧の条件で全10時間の放電を行い、次に1mA定電流、1.2V定電圧の条件で全10時間の充電を行なった。続いて、2mA定電流0V定電圧の条件で全5時間の放電を行い、次に2mA定電流、1.2V定電圧の条件で全5時間の充電を行なうことを1サイクルとして、2サイクルの放電・充電を行なった。さらに、2mA定電流0.01V定電圧の条件で全10時間の放電を行なった。その後、この電池を60℃に昇温し、0.2mA定電流、0.01V定電圧の条件で全25時間放電をつづけ、この時に流れる電流の変化を追跡した。この電流値は、60℃で放電開始直後から急激に減衰し、15時間以上ではほぼ一定になってくる。この一定量流れ続ける電流は、天然黒鉛電極上での電解液の電気分解量に対応しており、25時間目に測定された電流値を「漏れ電流」と定義した。また、この漏れ電流値は、測定に使用した天然黒鉛の重量で規格化してあらわした。

【表2】

	リチウム電池用電解液、電解質LiPF ₆ (1モル/リットル)			漏れ電流 μ A/mg
	有機溶媒	イソシアヌル酸誘導体	溶媒重量比	
			EC : DMC : イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	
実施例2	EC+DMC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9 : 59.9 : 0.2	0.22
比較例2	EC+DMC	なし	40 : 60 : 0	0.27

以上のように、本発明の電解液は、天然黒鉛電極上での電解液の電気分解量をあらわす漏れ電流がいずれも小さくなっており、電解液の電気分解が抑制されている事を示す。

3) 高温保存試験

<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、EC:DMC=40:60(重量比)、または、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とを、※50

※EC:MEC=40:60(重量比)の割合で混合した後、この混合溶媒に対して、イソシアヌル酸誘導体を所定量添加し溶媒を調製した。次に電解質であるLiPF₆を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル/リットルとなるように非水電解液を調製した。

<負極の作製>天然黒鉛(中越黒鉛製LF-18A) 87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF) 13重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製した。次に、こ

の負極合剤スラリーを厚さ18 μ mの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型し、これを14mmの円盤状に打ち抜いて、コイン状の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110ミクロン、重量は20mg/ Φ 14mmであった。

<LiCoO₂電極の作製>LiCoO₂ (本荘FMCエナジーシステムズ(株)製 HLC-21) 90重量部と、導電剤の黒鉛6重量部及びアセチレンブラック1重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、LiCoO₂合剤スラリーを厚さ20ミクロンのアルミ箔に塗布、乾燥させ、圧縮成型し、これを Φ 13mmにうちぬき、LiCoO₂電極を作製した。このLiCoO₂合剤の厚さは90ミクロン、重量は35mg/ Φ 13mmであった。

<電池の作製>図2に示したコイン型電池を作製した。直径14mmの天然黒鉛電極13、直径13mmのLiCoO₂電極14、厚さ25 μ m、直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータ15を、ステンレス製の2032サイズの電池缶16内に、天然黒鉛電極13セパレータ15、LiCoO₂電極14の順序で積層した。その後、セパレータに前記非水電解液0.03mlを注入し、アルミニウム製の板17(厚さ1.2mm、直径16mm、およびバネ20を収納した。最後に、ポリプロピレン製のガスケット18を*

*介して、電池缶(蓋)19をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型電池を作製した。

<高温保存後の負荷特性の測定>前述のように作製したコイン電池を使用し、この電池を0.5mA定電流4.2V定電圧の条件で、4.2V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電し、その後、1mA定電流3.0V定電圧の条件で、3.0V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで放電した。次に、この電池を1mA定電流3.85V定電圧の条件で、3.85V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電した。その後、この電池を、60℃の恒温槽で24時間高温保存を行なった。高温保存後、1mAの定電流・定電圧条件で、終了条件を定電圧時の電流値0.05mAとして、4.2V~3.0Vの充放電を一回行ない放電容量を測定した(低負荷放電容量とする。)。次に、同様の条件で4.2Vに充電した後、10mA定電流、電池電圧が3.0Vになった時点で放電を終了する条件で、放電を行い、放電容量を測定した(高負荷放電容量とする。)。そして、この時の低負荷放電容量に対する高負荷放電容量の比率をもとめ、負荷特性指標と定めた。

<測定結果>以下の表(表3)に、実施例に使用した電解液と、負荷特性指標の測定結果を記した。

【表3】

	リチウム電池用電解液、電解質LiPF ₆ (1モル/リットル)			負荷特性指標
	有機溶媒	イソシアヌル酸誘導体	溶媒重量比 EC : DMC : イソシアヌル酸誘導体 (又はMEC)	
実施例3	EC+DMC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.985 : 59.985 : 0.03	50
実施例4	EC+MEC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.95 : 59.95 : 0.1	38
実施例5	EC+MEC	イソシアヌル酸トリカルボキシエチル	39.9 : 59.9 : 0.2	38
実施例6	EC+MEC	イソシアヌル酸ジ(カルボキシエチル)プロピル	39.9 : 59.9 : 0.2	37
実施例7	EC+MEC	イソシアヌル酸(カルボキシエチル)ジプロピル	39.9 : 59.9 : 0.2	37
実施例8	EC+MEC	イソシアヌル酸トリアクリロイロキシエチル	39.9 : 59.9 : 0.2	35
実施例9	EC+MEC	イソシアヌル酸トリ(メキシカルボキシル)エチル	39.9 : 59.9 : 0.2	36
比較例3	EC+DMC	なし	40 : 60	39
比較例4	EC+MEC	なし	40 : 60	34

【0050】

【発明の効果】本発明の非水電解液は、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑制することができる。その結果、この非水電解液を用いた二次電池は、高温保存特性やサイクル特性などの電池寿命、充放電特性、負荷特性、低温における電池特性に優れている。従って、この非水電解液は、リ※50

※チウムイオン二次電池用の非水電解液として特に好適である。

【0051】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の実施例で用いるコイン型電池の概略断

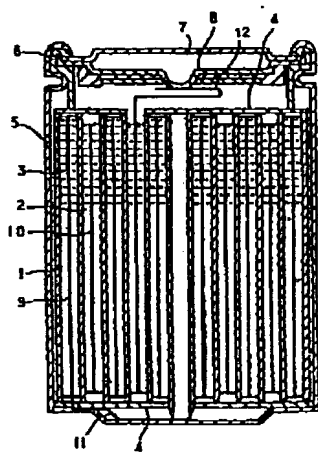
21

面図である。

【符号の説明】

- 1、13…負極
2、14…正極
3、15…セパレータ
4…絶縁板
5、16…電池缶
6…封口ガスケット
7…電池蓋

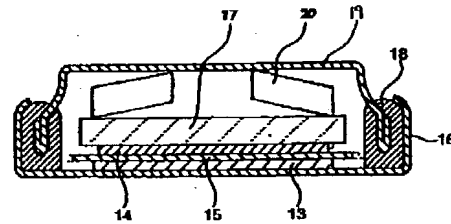
【図1】



22

- 8… 電流遮断用薄板
9… 負極集電体
10… 正極集電体
11… 負極リード
12… 正極リード
17… アルミニウム製の板
18… ガスケット
19… 電池缶 (蓋)
20… バネ

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA04 BB02 BB04 BB06
BD02
5H014 AA06 EE08 EE10 HH06
5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK05
AL02 AL07 AL08 AM02 AM03
AM07 HJ02 HJ04